

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-158666

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 4/44

識別記号

庁内整理番号

2117-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用カドミウム極板

⑯ 特 願 昭59-275701

⑰ 出 願 昭59(1984)12月28日

⑱ 発 明 者 村 田 利 雄 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 発 明 者 吉 村 公 志 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 彬

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用カドミウム極板

2. 特許請求の範囲

1. 水素イオンの拡散を阻害する高分子皮膜を、
 活物質の表面に形成したことを特徴とするアルカリ
 蓄電池用カドミウム極板。

3. 発明の詳細な説明

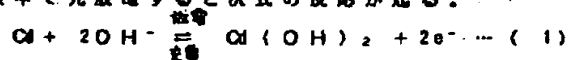
産業上の利用分野

本発明はニッケル-カドミウム蓄電池、銀-カ
 ドミウム蓄電池などの負極板に用いるアルカリ蓄
 電池用カドミウム極板に関するものである。

従来の技術

ニッケル-カドミウム蓄電池などの負極板に用
 いられるカドミウム極板には、焼結式、ペースト
 式およびポケット式がある。これらのカドミウム
 極板においては、いずれの方式においても通電前
 の活物質として、水酸化カドミウム、酸化カドミ
 ウムおよび金属カドミウムのうちの1つ以上から
 なる。そして通電前の活物質が水酸化カドミウム

や金属カドミウムである場合には、アルカリ電解
 液中で充放電すると次式の反応が起る。



また、酸化カドミウムをアルカリ電解液中で充
 電すると次式の反応が起る。



また、酸化カドミウムをアルカリ電解液中に浸
 漬しておくことと次式の水和反応が起って水酸化カド
 ミウムを生成する。



そしてこれを充電すると金属カドミウムが生成す
 る。結局、カドミウム極板の活物質として、上記
 のうちのいずれのものを用いても、アルカリ蓄電
 池を充放電すると、カドミウム極板の充電生成物
 は金属カドミウムとなり、放電生成物は水酸化カ
 ドミウムとなる。

発明が解決しようとする問題点

このような従来のカドミウム極板を充放電する
 と、充放電サイクルの進行にともなって、その活
 物質利用率は次第に低下するという欠点がある。

この現象は主として次のような原因によるものである。

すなわち、カドミウム極板を放電すると式(1)に従って金属カドミウムと水酸イオンが消費されて水酸化カドミウムが生成する。通常のアルカリ蓄電池において用いられる高濃度のアルカリ電解液における水酸イオンの濃度は約 0.8であるから、放電反応に必要な水酸イオンのうちの約 8割はイオン伝導にあずかる水酸イオンの泳動によって、カドミウム極板の外部から金属カドミウムの表面へ供給される。そして放電反応に必要な水酸イオンのうちの残りの約 2割は、金属カドミウムの近傍に予め存在していた電解液から消費される。このようにして放電時には特にカドミウム極板内部の細孔中の活物質近傍の電解液中の水酸イオンの濃度は低下する。しかしながら、従来のカドミウム極板においては、カドミウム極板の細孔内部と細孔外部との間でイオンの拡散が自由におこなわれるので、細孔内の活物質近傍で消費される水酸イオンは拡散によって細孔の外部から供給される

電されずに残留したβ形の水酸化カドミウムの粗大粒子は放電時にはますます結晶成長して粗大な粒子となって、多数の細孔の入口をふさいだり、金属カドミウムの表面を覆ってカドミウム極板の内部の金属カドミウムの放電を一層困難にする。このようにして、充放電サイクルの進行とともに、カドミウム極板の放電されない金属カドミウムや充電されない水酸化カドミウムが増加するので、活物質利用率が次第に低下し、放電容量が著しく低下してしまう。

カドミウム極板を負極板として用いるアルカリ蓄電池において、正極板のうち特に水酸化ニッケル極板は充放電サイクルが進行しても容量は低下し難い。それゆえ、カドミウム極板の容量が水酸化ニッケル極板の容量と同等以下のアルカリ蓄電池をつくると、電池の容量はカドミウム極板の容量によって制限されるので、充放電サイクルの進行とともに上記の原因によって電池の容量は著しく低下していくという欠点がある。この欠点を避けるために、水酸化ニッケル極板の容量に比べて

ために、細孔内部の水酸イオン濃度は顕著に低下することがない。それゆえ、通常のアルカリ蓄電池に用いられる高濃度のアルカリ電解液中においては、通常の充放電条件下における従来のカドミウム極板の放電生成物は、高濃度のアルカリ電解液中において安定な、六方晶系に属するβ形の水酸化カドミウムの結晶となって析出する。このβ形の水酸化カドミウムは、(001)面の方向に結晶成長しやすく、六角形の薄い板状の晶癖をもつので、その量が少なくても、極板内の細孔の入口を効果的にふさいだり、あるいは金属カドミウムの表面を効果的に覆ってしまうことがある。このようなことが起ると、カドミウム極板の内部に未放電の金属カドミウムが残留していても、電解液とのイオン伝導を得ることが困難となって放電できなくなる。このようなβ形の水酸化カドミウムの板状の結晶が成長し粒子が粗大化すると、粒子の表面積が減少して充電反応速度も低下するので、放電生成物であるβ形の水酸化カドミウムのうちの粗大粒子は充電が困難となる。こうして充

カドミウム極板の容量を過剰にしたアルカリ電池をつくると、充放電サイクルが進行しても電池の容量が低下し難くなるものの、カドミウム極板に過剰の活物質を投入するので、今度は電池全体のエネルギー密度が低下したり、電池の製造コストが高くなるという欠点がある。

以上のように、従来のカドミウム極板は、充放電サイクルの進行にともなう活物質利用率の低下が大きいという欠点があるので、充放電サイクルが進行しても活物質利用率が低下し難いカドミウム極板が望まれていた。

本発明は以上のような従来技術の問題点を解決することを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は水酸イオンの拡散を阻害する高分子皮膜をカドミウム極板の活物質の表面に形成することによって上述の問題点を解決せんとするものである。

作用

本発明において水酸イオンの拡散を阻害する高

分子皮膜をカドミウム極板の活物質の表面に形成すると、放電時にカドミウム極板の外部から極板内部の細孔中の金属カドミウムの表面へと供給される水酸イオンは、ほぼ泳動の寄与によるものに限られてしまう。したがって前述したように通常のアルカリ蓄電池に使用される高濃度のアルカリ電解液中における水酸イオンの輸率は約 0.8 であるから、本発明によるカドミウム極板においては、極板の外部から極板内の細孔中の活物質表面へ供給される水酸イオンの量は、放電時に必要な水酸イオン量のうちの約 8割に過ぎない。残りの約 2割の水酸イオンは水酸化カドミウムの充電時に、式(1)の左向き反応によって生成した水酸イオンのうち、高分子皮膜によって拡散を阻害されたために、高分子皮膜と活物質との間に残留していた水酸イオンによって供給される。この結果、放電時に高分子皮膜の外部から、高分子皮膜と活物質との間に水酸イオンが拡散によって供給されないで、放電反応の進行とともに高分子皮膜と活物質との間の水酸イオン濃度は顕著に低下して

いく。このように水酸イオン濃度が低下すると、カドミウム極板の放電生成物は、低濃度のアルカリ電解液中で安定な γ 形の水酸化カドミウムの結晶として析出する。この γ 形の水酸化カドミウムは単斜晶系に属し、針状結晶として成長するという特徴をもつ。このため、 γ 形の水酸化カドミウムが生成すると、カドミウム極板内部の細孔の入口を放電生成物がふさいだり、あるいは金属カドミウムの表面を放電生成物が覆うという不都合が起り難くなり、細孔の奥の金属カドミウムも充分放電できるようになる。さらに好都合なことに、 γ 形の水酸化カドミウムは、 β 形の水酸化カドミウムに比べてはるかに充電されやすいので放電生成物が充電後に残留し難い。それゆえ、 β 形の水酸化カドミウムのように充電されずに残留して充放電サイクルの進行とともに結晶が粗大化するということも起り難くなる。なお、カドミウム極板の外部から、高分子皮膜と活物質の間へ拡散による水酸イオンの供給が阻害されても、単に高分子皮膜と活物質との間の水酸イオン濃度が低下する

だけであって、金属カドミウムの放電に必要な水酸イオンは、泳動によってカドミウム極板の外部から供給される水酸イオンおよび高分子皮膜と活物質との間に残留していた水酸イオンの両者によってまかなわれるので、金属カドミウムの放電は十分おこなわれる。

このように本発明においては、水酸イオンの拡散を阻害する高分子皮膜をカドミウム極板の活物質の表面に形成するという簡単な操作をほどこすだけで、放電生成物の結晶を制御することが可能となり、その結果充放電サイクルの進行にともなう容量の低下が小さいカドミウム極板を得ることができる。

実施例

本発明による極板Aとして、公知の焼結式カドミウム極板に、ポリビニルアルコール10重量部を水90重量部に溶解した水溶液を減圧含浸して極板内部の細孔を満たし、これを乾燥して活物質の表面にポリビニルアルコールの皮膜を形成した。本発明による極板Bとして、公知のペースト式カド

ミウム極板の活物質の表面に、極板Aと同様の処理をほどこしてポリビニルアルコールの皮膜を形成した。本発明による極板Cとして、公知の焼結式カドミウム極板に、メチルセルロース2重量部を水98重量部に溶解した水溶液を減圧含浸して極板内部の細孔を満たし、これを乾燥して活物質の表面にメチルセルロースの皮膜を形成した。比較のために、水酸イオンの拡散を阻害する高分子皮膜を形成しない従来の公知の焼結式カドミウム極板Dおよび公知のペースト式カドミウム極板Eを用いた。これらの極板を40mm×40mmの寸法に切斷して試料とし、試料と同寸法の焼結式ニッケル正極板2枚を対極として用い、比重1.250(20℃)の水酸化カリウム水溶液を用いた試験用の電池をつくり、試料の理論容量に対して2時間率の通電電流で充放電した場合の、試料の放電時の活物質利用率を第1図に示す。図から、水酸イオンの拡散を阻害する高分子皮膜を極板の活物質の表面に形成した本発明によるカドミウム極板A、BおよびCの活物質利用率は、高分子皮膜を活物質の表

面に形成していない従来のカドミウム極板DおよびEよりも高く、充放電サイクルを繰り返しても活物質利用率の低下が著しく少ないことがわかる。

発明の効果

以上のように本発明では、活物質利用率が高く、しかも充放電サイクルを繰り返しても活物質利用率が低下し難いという、良好な性能のアルカリ蓄電池用カドミウム極板が得られる。

4. 図面の簡単な説明

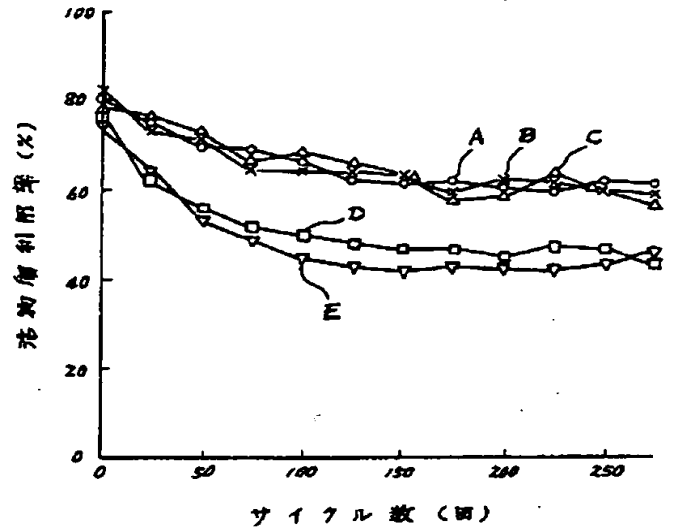
第1図は放電時の活物質利用率を比較した図である。

A、B、C—本発明品、D、E—従来品

代理人 弁理士 鈴木 他



図 1



平成 3.12.11 発行

手続補正書 (自発)

平成 3年 8 月 19 日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3.12.11発行

昭和 59 年特許願第 275701 号 (特開昭
61-158666 号, 昭和 61 年 7 月 18 日
発行 公開特許公報 61-1587 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 1 (1)

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第275701号

2. 発明の名称

アルカリ蓄電池用カドミウム極板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒 001 札幌市南区吉祥院西ノ庄猪之島場町1番地
名 称 (428) 日本電池株式会社

代表者 寿 栄 松 電 明

(連絡先 電話 (075) 312-1211 特許課)

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄。

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第6頁, 第15~16行目「水酸イ
オンの拡散を阻害する高分子皮膜」を、「ポリビ
ニルアルコールまたはメチルセルロースの皮膜」
と補正する。

(3) 明細書第6頁, 第20行目~第7頁第2行
目「本発明において水酸イオンの拡散を阻害する
高分子皮膜をカドミウム極板の活物質の表面に形
成すると、」を、「本発明において、ポリビニル
アルコールまたはメチルセルロースの皮膜をカド
ミウム極板の活物質の表面に形成すると、充放電
の際の活物質利用率が高くなり、しかも充放電サ
イクルを繰り返しても活物質利用率の低下が効果
的に抑制されるという作用を奏する。また、この
極板の放電生成物に針状の γ 形水酸化カドミウム
が認められるという事実がある。

本願発明の手段によって上述の作用を奏する理
由を、放電生成物に針状の γ 形水酸化カドミウム
が認められるという事実を用いて説明すると、定

かではないものの次の推論ができる。

すなわち、カドミウム極板の活物質の表面に形
成したポリビニルアルコールまたはメチルセルロ
ースの高分子皮膜は水酸イオンの拡散を阻害して、
」と補正する。

(4) 明細書第9頁, 第7~8行目「水酸イオ
ンの拡散を阻害する高分子皮膜」を、「ポリビニル
アルコールまたはメチルセルロースの皮膜」と補
正する。

(5) 明細書第9頁, 第11~12行目「その結
果充放電サイクルの進行にともなう容量の低下が
小さいカドミウム極板を得ることができる。」を、
「活物質利用率が高く、しかも充放電サイクルの
進行にともなう容量の低下が小さいカドミウム極
板を得ることができる。」と補正する。

(6) 明細書第10頁, 第8~9行目「水酸イ
オンの拡散を阻害する高分子皮膜」を、「ポリビ
ニルアルコールまたはメチルセルロースの皮膜」と
補正する。

(7) 明細書第10頁第17~18行目「水酸イ

平成 3.12.11 発行

許請求の範囲

「 1. ポリビニルアルコールまたはメチルセルロースの皮膜を、活物質の表面に形成したことを特徴とするアルカリ蓄電池用カドミウム極板。」

オンの拡散を阻害する高分子皮膜」を、「ポリビニルアルコールまたはメチルセルロースの皮膜」と補正する。

(8) 明細書第10頁、第20行目「高分子皮膜」を、「ポリビニルアルコールまたはメチルセルロースの皮膜」と補正する。

以上